

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 589 145**

②① N° d'enregistrement national :

**85 16084**

⑤① Int Cl<sup>4</sup> : C 02 F 11/14.

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 25 octobre 1985.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : *SNF, société anonyme.* — FR.

⑦② Inventeur(s) : René Pech.

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 18 du 30 avril 1987.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Michel Laurent.

⑤④ Agent flocculant pour le traitement des boues à base de polymères d'addition hydrosolubles ramifiés.

⑤⑦ Agent flocculant pour le traitement des boues organiques  
à base de polymère d'addition acrylique ou vinylique, caracté-  
risé en ce que ledit polymère d'addition est ramifié par un  
composé polyfonctionnel présentant au moins :

- soit deux doubles liaisons;
- soit une double liaison et un groupement réactif;
- soit deux groupements réactifs.

FR 2 589 145 - A1

- 1 -

AGENT FLOCCULANT POUR LE TRAITEMENT DES BOUES A BASE DE  
POLYMERES D'ADDITION HYDROSOLUBLES RAMIFIES.

L'invention concerne un nouvel agent flocculant pour  
le traitement des boues organiques, à base de polymères  
5 d'addition hydrosolubles ramifiés.

Comme on le sait, un "agent flocculant" est un  
composé qui permet d'agglomérer des particules en  
suspension en vue d'augmenter la taille unitaire de ces  
particules et ainsi de faciliter la séparation liquide-  
10 solide.

Le plus fréquemment, ces produits ont des actions  
interparticules par pontage. Aussi, plus généralement,  
on utilise des polymères de haut poids moléculaire  
présentant des groupes réactifs de charge inverse de  
15 celle de la suspension à traiter. Un agent flocculant  
anionique réagira sur une suspension électropositive  
alors qu'un agent flocculant cationique réagira avec une  
suspension électronégative.

Il est bien connu d'utiliser des agents flocculants  
20 pour la désydratation des boues organiques, telles que les  
boues urbaines, les boues de l'industrie du pétrole,  
les boues résiduelles de l'industrie papetière ou des  
industries alimentaires, etc.

Les polymères organiques tels que les polyacrylami-  
25 des cationiques sont universellement utilisés pour le  
traitement de ces boues sur des centrifugeuses ou sur  
les filtres à bande.

Cependant lorsque l'on veut déshydrater ces boues  
sur des filtres presses ou des filtres tambour sous  
30 vide, on utilise le plus souvent des produits minéraux  
qui donnent une boue plus facile à décoller des toiles  
et limitent le nombre de lavages. Ces produits minéraux  
sont le plus souvent constitués de chlorure ferrique,  
sulfate d'alumine, chaux.. L'inconvénient de ces  
35 produits est constitué par le taux très élevé (plus de

- 2 -

10 % par rapport à la boue), ce qui donne un coût de conditionnement très élevé. De plus, suivant la proportion, on peut se trouver dans des conditions de forte acidité (corrosion) ou d'excès de chaux (entartrage).

5

L'invention pallie ces inconvénients. Elle vise à obtenir un agent flocculant qui soit économique, facile à mettre en oeuvre, conduite à des floccs stables et n'encrasse pas les filtres et plus précisément ne colmate pas les toiles de ces filtres, même lorsque les débits et la composition des boues sont modifiés.

10

15

Cet agent flocculant perfectionné selon l'invention pour le traitement des boues se caractérise en ce qu'il est constitué par un polymère d'addition hydrosoluble, choisi dans le groupe comprenant les polyvinyliques et les polyacryliques, ramifiés par un composé polyfonctionnel présentant au moins :

20

- soit deux doubles liaisons,
- soit une double liaison et un groupement réactif,
- soit des groupements réactifs.

25

En d'autres termes, l'invention consiste à faire appel comme agents flocculants pour le traitement des boues organiques à un polymère d'addition hydrosoluble, acrylique ou vinylique, non linéaire et fortement ramifié.

30

Les polymères d'addition hydrosolubles notamment les polyacrylamides cationiques sont bien connus. Toutefois, l'utilisation de ces polymères d'addition linéaires pour le traitement des boues présente l'inconvénient de ne pas s'absorber totalement sur la boue en donnant des colmatages de toiles très rapides. De plus, ces polymères permettent d'obtenir à pression égale des boues plus sèches.

35

De même, il est bien connu de réticuler les polymères d'addition. Toutefois, cette réticulation,

- 3 -

comme on le sait, conduit à des polymères insolubles, donc à l'opposé du but recherché.

5 Ainsi, l'invention consiste à contrôler l'opération de ramification pour que le polymère obtenu reste soluble dans l'eau tout en conservant son pouvoir flocculant.

10 Comme polymères d'addition hydrosolubles, on fait appel à des polymères ou des copolymères d'addition vinyliques ou acryliques. Ces polymères sont issus d'un monomère présentant une double liaison réactive. On peut ainsi citer les polymères issus de :

- des monomères acryliques :

15 . non ioniques : acrylamide, méthacrylamide, acrylate ou méthacrylate de méthyl, acrylonitrile, etc., et particulièrement les polyacrylamides,

20 . anioniques : acide acrylique ou méthacrylique, acide sulfoacrylique, etc. ; et particulièrement les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique ;

. cationiques : acrylate ou méthacrylate de diméthylaminoéthyl, et particulièrement les copolymères d'acrylamide et d'acrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé ;

25 - des monomères vinyliques : acétate de vinyle, styrène, méthylvinylether ;

- des monomères diallyliques comme le chlorure de diméthyldiallylammmonium, en particulier ses copolymères avec l'acrylamide ;

30 - d'autres monomères obtenus par exemple par post-réaction sur des polymères non ioniques, tels que par des réactions de Mannich, d'Hoffmann ou par hydrolyse partielle d'un polyacrylamide en copolymère acrylamide/acide acrylique.

35 Ces polymères d'addition hydrosolubles acryliques

- 4 -

ou vinyliques sont bien connus dans la littérature, de sorte qu'il n'y a pas lieu de les décrire ici en détail.

La ramification caractéristique de l'invention de ces polymères avec le composé polyfonctionnel peut être  
5 réalisé de manière connue. On peut réaliser cette ramification des doubles liaisons des polymères acryliques ou vinyliques, essentiellement par deux méthodes.

On peut tout d'abord faire réagir des composés bi-  
10 fonctionnels constitués d'une molécule présentant :

- soit deux doubles liaisons,
- soit une double liaison et un groupement réactif,
- soit deux groupements réactifs

avec les monomères de base destinés à former le polymère  
15 hydrosoluble.

On peut également faire réagir des polymères préformés avec des composés possédant deux groupements réactifs, tout en maintenant leur solubilité dans l'eau.

Par "composé polyfonctionnel présentant au moins  
20 deux doubles liaisons", on entend des molécules possédant deux groupements acryliques, vinyliques, allyliques agissant séparément, c'est-à-dire sans cyclisation.

On peut citer le méthylènebisacrylamide, le méthylène bis méthacrylamide, l'acrylate de diéthylèneglycol de  
25 tétraéthylène ou de polyéthylène glycol.

Par "composé polyfonctionnel présentant au moins une double liaison et un groupement réactif", on entend des molécules possédant à la fois un groupement acrylique, vinylique et un groupement pouvant réagir sur les  
30 autres monomères en présence par condensation.

On peut citer l'acrylate de glycidyle, le méthylalacrylamide, l'acroléine.

Par "composé polyfonctionnel présentant au moins deux groupements réactifs", on entend des molécules pouvant réagir au moins deux fois avec les autres molécules  
35

- 5 -

monomères en présence. On peut citer les dialdéhydes, le glyoxal, les diepoxy, l'épichlorhydrine.

Selon une caractéristique fondamentale, il est indispensable que la proportion de composé ramifiant soit comprise entre 500 et 10 000 ppm par rapport au polymère sec. En effet, si cette proportion est inférieure à 500 ppm, le polymère ramifié obtenu a des propriétés voisines des polymères linéaires et est pratiquement inefficace et reste dans les eaux de traitement en colmatant les filtres. En revanche, si cette proportion dépasse 10 000 ppm, on diminue les effets alors que l'on augmente inutilement le coût ; de plus, les effets stériques empêchent une bonne réactivité du polymère.

Avantageusement, en pratique, cette proportion doit être comprise entre 500 et 10 000 ppm.

Comme on le sait, généralement, la ramification des polymères conduit à des polymères réticulés qui sont insolubles dans l'eau, donc à l'opposé du but recherché. Pour que les polymères ramifiés caractéristiques de l'invention soient hydrosolubles, ce qui est indispensable, il faut réaliser un équilibre entre la ramification qui tend à rendre ces produits insolubles et la longueur de la chaîne du polymère à ramifier qui donne l'efficacité au produit. Un technicien pourra aisément déterminer les conditions optimales en fonction des polymères et des monomères dont il dispose et la forme physique de ces constituants.

Les composés ramifiés conformes à l'invention peuvent être utilisés :

- soit le plus avantageusement sous forme de solutions aqueuses, de concentration et de viscosité appropriées pour permettre notamment le pompage et le dosage sans pour autant affecter le coût du transport ;  
avantageusement, la solution comporte de 5 à 50 % en

- 6 -

poids de polymère ramifié ;

- soit sous forme de poudres, obtenues par exemple par séchage de ces solutions aqueuses ou à partir d'un gel broyé, puis séché ;

5 - enfin, sous forme d'émulsions inverses.

La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent donnés à titre indicatif et non limitatif.

10 Exemple 1 :

Dans 525 grammes (g) d'eau, on dissout :

- 139 g d'une solution à 30 % d'acrylamide ;

15 - 200 g d'une solution à 80 % dans l'eau de tri-méthylaminoéthylacrylate méthosulfate conduisant à un copolymère cationique réagissant sur les boues organiques ;

- 88 g d'un composé ramifiant constitué par une solution à 5 g/litre (2200 ppm) de méthylène bisacrylamide (MBA).

20 La solution est ensuite agitée et dégazée par barbotage d'azote à 50°C.

Après trente minutes, on ajoute à la solution :

- 0,6 g de mercaptoéthanol (3000 ppm par rapport aux monomères secs) servant de limiteur de chaîne;

25 - 1,40 g d'un catalyseur dénommé V50 (2,2' azobis (2 amidinopropane) chlorure) ;

En six minutes, la température du mélange s'élève jusqu'à 70°C. On maintient cette température pendant deux heures.

30 On obtient alors un polymère I ayant une viscosité à 20 % de 2200 cps.

Exemple 2 :

On répète l'exemple 1 en augmentant la proportion d'agent ramifiant MBA à 10 000 ppm. La proportion de  
35 limiteur de poids moléculaire à 1,5 g.

- 7 -

Le polymère obtenu II a une viscosité de 2400 cps.

Exemple 3 :

On répète l'exemple 1 en supprimant l'agent ramifiant MBA. Le polymère obtenu III a une viscosité de  
5 2450 cps.

Exemple 4 :

On répète l'exemple 1 en modifiant la proportion des constituants, à savoir :

	- acrylamide à 30 %	342	g
10	- triméthylaminoéthylacrylate		
	méthosulfate à 80	121	g
	- MBA (2200 ppm)	88	g
	- eau	400	g
	- catalyseur	1,40	g
15	- limiteur : mercaptoéthanol	0,65	g

Le polymère obtenu IV a une viscosité de 3200 cps.

Exemple 5 :

On répète l'exemple 4 en supprimant l'agent ramifiant (MBA) et en diminuant le limiteur de poids moléculaire.  
20

Le polymère obtenu V a une viscosité de 3600 cps.

Exemple 6 :

On répète l'exemple 1 en utilisant un copolymère contenant :

25       - 80 moles pour cent d'acrylamide,  
         - 20 moles pour cent de chlorure de diméthylallylammonium.

La quantité d'agent ramifiant MBA est ajustée à 2400 ppm par rapport au poids des monomères secs.

30       Le polymère obtenu VI a une viscosité de 2400 cps.

Exemple 7 :

On reproduit l'exemple 6 en supprimant l'agent ramifiant MBA. Le polymère obtenu VII a une viscosité de 2500 pcs.



- 8 -

**Exemple 8 :**

Au moyen des polymères I à VII ci-dessus, on traite un mélange de boues fraîches de station d'épuration urbaine contenant environ 65 % en poids de matière organique et ayant une concentration de 3 %.

Ces boues passent sur un filtre presse formé de trente plateaux de un mètre de côté, ayant une épaisseur de gâteau de cinq centimètres, alimenté par une pompe à membrane, donnant une pression finale de douze bars.

Une cuve de floculation munie d'un agitateur lent de 30 m3 permet d'effectuer une floculation par pressée.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau A ci-dessous.

**TABLEAU A**

Polymère	Quantité kg/tonne	temps de pressée en minute	Siccité en %	Fréquence de lavage des toiles filtrantes en nombre de pressées
I	2,2	240	55	32
II	2,2	240	52	27
III	2,2	330	41	2
IV	2,9	290	48	3
VI	2,2	260	51	12
VII	2,2	380	39	2

Ainsi, l'utilisation des polymères conformes à l'invention (I,II,VI) améliore considérablement les fréquences de lavage des toiles filtrantes entre chaque pressée, et permet de plus une siccité améliorée du gâteau de filtration.

- 9 -

Exemple 9 :

Sur un filtre presse de laboratoire alimenté par une pression d'air, on traite un mélange de boues organiques contenant 80 % en poids de boues primaires et 20 % de boues biologiques. Ces boues ont une teneur en matières organiques d'environ 51 % pour une concentration de 7 %. La pression finale est de six bars.

On ajoute à ces boues une quantité de 1,1 kg/tonne de polymères IV à VII ci-dessus.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau B ci-après.

TABLEAU B

Polymère	quantité kg/tonne	temps de pressée minutes	siccité %	collage aux toiles
IV	1,10	160	58	très bon
V	1,10	210	45	mauvais
VI	1,10	170	58	bon
VII	1,10	225	42	mauvais

Comme on le constate sur ce tableau, les polymères conformes à l'invention (IV et VI), diminuent considérablement le collage aux toiles, donc améliorent le traitement des boues, ce qui n'est pas le cas des polymères selon l'art antérieur (V,VII).

Exemple 10 :

Au moyen des polymères I, II et III ci-dessus, on traite une boue de laiterie provenant d'une station à chenal d'oxydation et ce, par passage sur un filtre presse de laboratoire.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau C ci-après.

- 10 -

TABLEAU C

Polymère	quantité	Siccité	Collage aux toiles
I	6,8	32	bon
II	6,8	31	bon
III	6,8	23	mauvais
IV	10	25	très mauvais

Exemple 11 :

A l'aide des polymères IV et VI ci-dessus conformes à l'invention et par comparaison aux polymères non ramifiés V et VII selon l'art antérieur, on traite une boue urbaine fraîche mixte dans un système Portheus (marque déposée). La boue épaissie présente une concentration de 5 % et a une teneur en matière organique voisine de 53 %. On traite sur un filtre à tambour sous vide de type à ressorts.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau D ci-après.

TABLEAU D

Polymère	Quantité kg/tonne	Siccité	Epaisseur gateau en mm	Collage aux toiles
IV	0,85	29	40	bon
V	0,85	21	25	moyen
VI	0,85	31	39	bon
VII	0,85	22	26	mauvais

Dans l'exemple ci-dessus, on voit que le débit du filtre est fortement augmenté avec un décollement du gateau donnant un filtre pratiquement propre, donc ne nécessitant pas d'arrêt pour lavage.

De la sorte, les polymères d'addition vinyliques ou

- 11 -

acryliques hydrosolubles ramifiés conformes à l'invention peuvent être utilisés avec succès pour le traitement des boues organiques sous quelque forme que ce soit.

- 12 -

REVENDEICATIONS

1/ Agent flocculant pour le traitement des boues organiques à base de polymère d'addition acrylique ou vinylique, caractérisé en ce que ledit polymère d'addition est ramifié par un composé polyfonctionnel  
5 présentant au moins :

- soit deux doubles liaisons,
- soit une double liaison et un groupement réactif,
- soit deux groupements réactifs.

10 2/ Agent flocculant selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère d'addition est un polyacrylamide cationique ou anionique.

3/ Agent flocculant selon la revendication 2, caractérisé en ce que le polymère d'addition est un copolycrylamide de chlorure de diméthylallylammonium.  
15

4/ Agent flocculant selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé polyfonctionnel de ramification est choisi dans le groupe constitué par le méthylènebisacrylamide, le méthylène bis méthacrylamide, l'acrylate de diéthylèneglycol de tétraéthylène ou de polyéthylène glycol.  
20

5/ Agent flocculant selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé polyfonctionnel de ramification est choisi dans le groupe constitué par l'acrylate de glycidyle, le méthylalacrylamide ou l'acroléine.  
25

6/ Agent flocculant selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le composé polyfonctionnel de ramification est choisi dans le groupe constitué par les dialdéhydes, le glyoxal, les diepoxy, l'épichlorhydrine.  
30

7/ Agent flocculant selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la proportion de composés polyfonctionnels de ramification est comprise entre 500 et 10 000 ppm par rapport aux polymères secs.  
35